

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-187520

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開

平成4年(1992)7月6日

C 01 G 25/02

7202-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 水和ジルコニアゾルの製造法

⑯ 特 願 平2-314400

⑰ 出 願 平2(1990)11月21日

⑱ 発 明 者 松 井 光 二 山口県新南陽市宮の前1-1-31
 ⑱ 発 明 者 鈴 木 一 山口県防府市大字江泊西塩屋1978-42
 ⑱ 発 明 者 大 貝 理 治 山口県光市虹ヶ丘5丁目3-24
 ⑰ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発 明 の 名 称

水和ジルコニアゾルの製造法

2 特 許 請 求 の 範 囲

(1) ジルコニウム塩水溶液の加水分解により水和ジルコニアゾルを製造する方法において、ジルコニア換算濃度が0.5 mol/l以上であり、かつ、加水分解反応終了時の反応液のpHが0.2以上0.7以下の範囲となるように調整されたジルコニウム塩水溶液を110以上200℃以下で加水分解処理することを特徴とする、水和ジルコニアゾルの製造法

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ジルコニア系セラミックス原料粉末製造中間体である水和ジルコニアゾルの製造法、とくに、上記原料粉末を成形性、安定化剤との固

溶性のよいものとすることができる水和ジルコニアゾルの製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、ジルコニウム塩水溶液の加水分解による水和ジルコニアゾルの製造法としては、

①水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液を120～300℃で水熱処理する方法(米国特許2984628号明細書)

②水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液を煮沸加水分解処理する方法(Inorg. Chem. 3, 146(1964))

③水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液に過酸化水素または過酸化水素を生成する化合物を加え、80～300℃で加熱処理する方法(特公昭61-43286号公報)

④ジルコニウム塩水溶液を加水分解処理したあと、0.1～0.3μmのものを沈降法などで分離する方法(特開昭58-217430号公報)等が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

特開平4-187520(2)

本発明者らが検討したところによれば、水和ジルコニアゾルの結晶子が小さいほど、仮ゾルとジルコニア系セラミックスの製造に常用されるイットリア、カルシア、マグネシア、セリアなどの安定化剤とを混合し、仮焼してジルコニア粉末を得るときに、固溶反応が促進していくことが推察され、とくにジルコニウム塩濃度 0.5mol/l 以上で加水分解処理して得られた水和ジルコニアゾルの結晶子が小さくなることから、その効果が顕著に現れることが期待される。また、水和ジルコニアゾルの粒子径は、平均粒径で $0.1\mu\text{m}$ 以上、粒径範囲で $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ のものが好ましく、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ より小さくなると、仮ゾルを仮焼してジルコニア粉末を得るときに、強固な凝集塊が生成し、成形性および焼結体特性の悪いジルコニア粉末が得られる。

ところで、①および④の方法によって得られる水和ジルコニアゾルは、粒子径が 500\AA よりも小さいものであり、上記のとおり、仮焼の際強固な凝集が起り、得られるジルコニア粉末が成形

しにくく、セラミックス原料粉末に適さないものとなる。②の方法で得られる水和ジルコニアゾルは、結晶子が 100\AA よりも大きいものであり、上記のとおり、安定化剤と固溶しにくいものと考えられ、更に煮沸温度による加水分解反応なので反応終了するのに長い時間がかかる。③の方法で得られる水和ジルコニアゾルは、約 0.12mol/l のジルコニウム塩濃度より得られたものであり、上記のとおり、イットリア等の安定化剤と固溶しにくいものと考えられる。さらに粒径 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ のものを遠心分離しなければならず、工業化は困難であり実用的ではない。

本発明は、このような従来方法における欠点を解消した、即ち、粒子径の大きい、且つ結晶子の小さい、したがって成形性がよく、さらにイットリア等の安定化剤とよく固溶しているジルコニア粉末の製造に通じた水和ジルコニアゾルを簡易なプロセスにより製造することができる方法の提供を目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、ジルコニウム塩水溶液の加水分解により水和ジルコニアゾルを製造する方法において、ジルコニア換算濃度が 0.5mol/l 以上であり、かつ、加水分解反応終了時の反応液のpHが 0.2 以上 0.7 以下の範囲となるように調整されたジルコニウム塩水溶液を 110 以上 200 ℃以下で加水分解処理することによる水和ジルコニアゾルの製造法、を要旨とするものである。以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明で得られる水和ジルコニアゾルの粒径は、電子顕微鏡による粒径観察または粒度分布測定器による粒径測定、例えば光子相関法等で得られる。

本発明において用いられるジルコニウム塩は、水溶性であればいかなるものでもよく、例えばオキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム等を挙げることができる。

ジルコニウム塩水溶液を加水分解すると、水和ジルコニアゾルと酸が生成し、反応の進行につれて反応系のpHが低下していく。これらのジルコニウム塩のジルコニア換算濃度 0.5mol/l

以上の水溶液をなんらの処理をもすることなく加熱して加水分解を完了させると、反応系のpHは 0.2 よりも低くなる。したがって、本発明を実施するにあたり、前もってジルコニウム塩水溶液を次のような処理によってpHを高くして、加水分解反応終了時の系のpHが 0.2 以上 0.7 以下となるようにしなければならない。例えば、アルカリを添加してpHを上げておく場合、そのアルカリとしてアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができ、これらの他に尿素のように分解して塩基性を示す化合物でもよい。また、アルカリを添加するかわりに陰イオン交換樹脂によってジルコニウム塩の陰イオンの一部を水酸イオンと置換させて除去し、pHを高くする方法をとることもできる。

この加水分解反応終了時のpHが 0.7 よりも大きいと結晶子の小さい $0.1\mu\text{m}$ 以上の平均粒径をもつ水和ジルコニアゾルを製造できず、またpHが 0.2 未満になると水和ジルコニアゾルの平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ よりも小さくなるおととも

特開平4-187520(3)

反応率が低下し、さらに反応時間が長くなる。

上記で調製した原料液の加水分解条件、すなわち反応温度は、110以上200℃以下に設定しなければならない。反応温度が200℃でより高くなると、水和ジルコニアの結晶子が大きくなるとともに平均粒径が0.1μmよりも小さくなり、目的とする水和ジルコニアゾルが製造できず、さらに工業的な大量生産が困難になるため実用的でなくなる。また反応温度が110℃未満になると加水分解反応の完結に長い時間を要するため、生産効率が低下する。好ましい温度範囲は、120から170℃である。

また、反応時間は反応温度にもよるが、約1～30時間である。

〔作用〕

水和ジルコニアゾルの粒径が、その生成粒径のpH、特に反応終了時のpHに依存する理由は明らかではないが、得られる水和ジルコニアゾルは、結晶性のよい1次粒子が凝集した2次粒子からなることが知られており（特公昭61-43286

号公報）、加水分解反応により生成する1次粒子の粒径に関する粒子間相互作用と、反応系のpHとの相乗作用により、1次粒子間の凝集結合が促進され、生成2次粒子の粒径に影響することによるものと推察される。

〔発明の効果〕

以上説明したとおり、本発明によれば、粒子径の大きい、且つ結晶子の小さい、したがって成形性が高く、さらにイットリア等の安定化剤とよく固溶しているジルコニア粉末の製造に適した水和ジルコニアゾルを製造することができる。

本発明で得られる平均粒径が0.1μm以上であり、かつ結晶子の小さい水和ジルコニアゾルは、ジルコニウム塩濃度、陰イオン濃度、酸またはアルカリの添加量などに依存するので、これらの条件を加水分解反応終了時の懸濁液のpHを本発明で限定した範囲に制御できるように適宜設定することによって、ゾル粒径および結晶子を制御することができる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。
実施例1

2.0mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液2.5ℓに1.0mol/l アンモニア水2.0ℓを混合し、蒸留水を加えて0.5mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液を調製した。この調製した原料液を攪拌しながら、加水分解反応を140℃の温度で20時間行った。反応終了後の懸濁液のpHは、0.4であった。

得られた水和ジルコニアゾルの光子相関法による平均粒径は0.2μmであり、粉末X線回折による結晶子径は43Åであった。

実施例2

2.0mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液4.0ℓに2.0mol/l アンモニア水2.0ℓを混合し、蒸留水を加えて0.8mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液を調製した。この調製した原料液を攪拌しながら、加水分解反応を140℃の温度で20時間行った。反応終了後の懸濁液のpHは、0.3であった。

得られた水和ジルコニアゾルの光子相関法による平均粒径は0.15μmであり、粉末X線回折による結晶子径は40Åであった。

実施例3

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を陰イオン交換樹脂（アンバーライトIRA-900）で処理し、ジルコニルイオン濃度0.5グラムイオン/l、塩素イオン濃度0.8グラムイオン/lの溶液を調製した。この調製した原料液を攪拌しながら、加水分解反応を140℃の温度で15時間行った。反応終了後の懸濁液のpHは、0.5であった。

得られた水和ジルコニアゾルの光子相関法による平均粒径は0.2μmであり、粉末X線回折による結晶子径は50Åであった。

比較例1

0.8mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液を攪拌しながら、加水分解反応を140℃の温度で20時間行った。反応終了後の懸濁液のpHは、-0.1であった。

得られた水和ジルコニアゾルの光子相関法によ

る平均粒径は0.04 μ mであり、粉末X線回折
による結晶子径は70 Åであった。

出願人 東ソー株式会社

特開平4-187520(4)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.